

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208940

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 5/04			C 0 9 K 5/04	
B 4 1 M 5/26			F 2 5 B 1/00	3 9 5 Z
F 2 5 B 1/00	3 9 5	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
G 1 1 B 7/24	5 1 6		B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-35804

(22)出願日 平成8年(1996)1月31日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 梅沢 浩之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

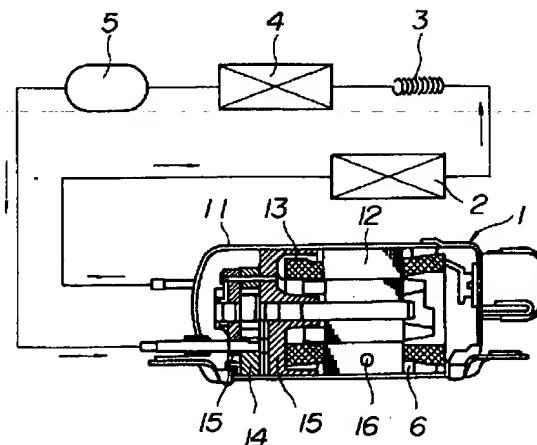
(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 冷凍装置

(57)【要約】

【課題】 オゾン層を破壊する危険がなく、冷却性能が  
よく、かつ、冷凍機油の戻りがよく潤滑性能が良い不燃  
性冷媒組成物を用いた冷凍装置を開発する。

【解決手段】 ペンタフルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロエタンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオ  
ロエタンから成る冷媒組成物あるいはジフルオロメタ  
ン、ペンタフルオロエタンおよび1, 1, 1, 2-テト  
ラフルオロエタンから成る冷媒組成物を用いた冷凍装置  
であって、n-ペンタン、イソペンタンおよびシクロペ  
ンタンからなる群から選ばれる少なくとも1つの炭化水  
素を前記冷媒組成物の総重量の3重量%~6重量%だけ  
冷凍回路に封入する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペンタフルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロエタンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンから成る冷媒組成物あるいはジフルオロメタン、ペンタフルオロエタンおよび1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンから成る冷媒組成物を用いた冷凍装置であって、n-ペンタン、イソペンタンおよびシクロペニタンからなる群から選ばれる少なくとも1つの炭化水素を前記冷媒組成物の総重量の3重量%～6重量%だけ冷凍回路に封入したことを特徴とする冷凍装置。

【請求項2】 前記冷媒組成物に予め前記炭化水素を相溶した組成物を冷凍回路に封入したことを特徴とする請求項1記載の冷凍装置。

【請求項3】 冷凍機油に予め前記炭化水素を相溶した組成物を冷凍回路に封入したことを特徴とする請求項1記載の冷凍装置。

【請求項4】 冷凍機油が鉱油、アルキルベンゼン系油、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油あるいはこれらの混合物から選ばれた油である請求項1ないし請求項3記載の冷凍装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍装置に関するものであり、さらに詳しくはオゾン層を破壊する危険がなく、不燃性であり、鉱物油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油等の冷凍機油との相溶性がよく、かつ安定で均一な液相を呈する冷媒組成物を用いた冷凍装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、冷凍機の冷媒として用いられているものはジクロロジフルオロメタン（以下、R-12という）や共沸混合冷媒のR-12と1, 1-ジフルオロエタン（以下、R-152aという）とからなるR-500が多い。R-12の沸点は大気圧で-29. 65℃で、R-500の沸点は-33. 45℃であり、通常の冷凍装置に好適である。R-12は圧縮機の鉱物油系冷凍機油との相溶性が良く、冷媒回路中のオイルを圧縮機まで引き戻す役割も果たす。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の各冷媒は、その高いオゾン破壊の潜在性により、大気中に放出されて地球上空のオゾン層に到達すると、このオゾン層を破壊する。このオゾン層の破壊は冷媒中の塩素基（CL）により引き起こされる。そこで、この塩素基を含まない冷媒、例えばジフルオロメタン（以下、R-32という）、1, 1, 1-トリフルオロエタン（以下、R-143aという）、ペンタフルオロエタン（以下、R-125という）や1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（以下、R-134aという）がこれらの代替冷媒として考えられている。このR-32の沸点は、

2

大気圧で-51. 7℃で、R-143aの沸点は、-48℃、R-125の沸点は、-48. 5℃、R-134aの沸点は、-26. 0℃である。

【0004】 この塩素基を含まない冷媒のR-32、R-143a、R-125及びR-134aは一般的な鉱物油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等の冷凍機油との相溶性が悪く、圧縮機への油の戻りの悪化や寝込み起動時にオイルから分離した冷媒の吸い上げなどから圧縮機の潤滑不良に至る問題があった。

10 圧縮機への油戻りなどの問題を解決するためにn-ペンタンを塩素基を含まない冷媒に配合した冷媒組成物が提案されている（特開平4-18484号公報）が、R-32、R-143a、R-125及びR-134a単独では両者の混合物は均一な液相を呈さないため、圧縮機への油戻りが不十分となったり、冷媒組成物が漏洩した場合は火災の危険性もあるなどの問題があった。冷媒としてR-134aを用い、冷凍機油として相溶性のないハードアルキルベンゼン油を用いる冷凍システムが提案されているが（特開平5-157379号公報）、

20 冷凍回路中のヘッダーにおいてR-134aから分離したハードアルキルベンゼン油を圧縮機に効率的に戻すために、冷媒の流れをヘッダーの上側から下側とともに、ヘッダーにハードアルキルベンゼン油を吸入するための吸入配管を挿入するなどの工夫が必要であった。

【0005】 この発明は上記の問題を解決するもので、特定の塩素基を含まない冷媒組成物を用いても鉱物油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等の冷凍機油を使用でき、冷媒組成物は安定で均一な液相を呈するので冷凍回路に容易に精度よく供給することができ、圧縮機への油戻りがよく、不燃性である冷媒組成物を用いた冷凍装置を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記の課題に鑑み鋭意研究した結果、R-125、R-143a及びR-134aから成る冷媒組成物あるいはR-32、R-125及びR-134aから成る冷媒組成物を用い、n-ペンタン、イソペンタンおよびシクロペニタンなどの炭化水素を特定量だけ冷凍回路に封入することにより、両者は相溶し、安定で均一な液相を呈する不燃性冷媒組成物となり、圧縮機から冷媒回路に吐出された冷凍機油をこの圧縮機に回収できることを見出し、本発明を成すに至った。

40 【0007】 本発明の請求項1の発明は、R-125、R-143a及びR-134aから成る冷媒組成物あるいはR-32、R-125及びR-134aから成る冷媒組成物を用いた冷凍装置であって、n-ペンタン、イソペンタンおよびシクロペニタンからなる群から選ばれる少なくとも1つの炭化水素を前記冷媒組成物の総重量の3重量%～6重量%だけ冷凍回路に封入したことを特徴とする冷凍装置である。

3

【0008】本発明の請求項2の発明は、請求項1記載の冷凍装置において、前記冷媒組成物に予め前記炭化水素を相溶した組成物を冷凍回路に封入したことを特徴とする。

【0009】本発明の請求項3の発明は、請求項1記載の冷凍装置において、冷凍機油に予め前記炭化水素を相溶した組成物を冷凍回路に封入したことを特徴とする。

【0010】本発明の請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3記載の冷凍装置において、冷凍機油が鉛油、アルキルベンゼン系油、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油あるいはこれらの混合物から選ばれた油であることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】冷媒および潤滑油の状態を観察できるように冷凍サイクルの圧縮機にサイトグラス16を設けた図1に示す冷凍サイクルを用いてR-125、R-143a及びR-134aから成る冷媒組成物とアルキルベンゼン系油を用い、前記冷媒組成物の6重量%のペンタンを冷凍回路中に封入して試験を行った結果、冷媒寝込み状態からスタートさせると数分間は圧縮機1中の潤滑油6が発泡するが、その後は安定して、発泡は消失し、ペンタンを冷凍回路中に封入しなかった場合に比較して、短時間で十分な量の潤滑油が圧縮機1に戻ることが観察された。1は圧縮機、2は凝縮器（コンデンサー）、3はキャビラリーチューブ、4は蒸発器（エバボレータ）、5はヘッダー、6は潤滑油、11は密閉容器、12は電動機、13は絶縁被膜電線、14はシリンダー、15は軸受を示す。

【0012】本発明で用いるHFC系冷媒組成物は、3種のHFC系冷媒の混合物であって、該混合物の沸点と露点が相違しているHFC系非共沸冷媒組成物であり、具体的には例えば、R125/R143a/134a（重量比44/52/4）（R404A、沸点-46.78℃、露点-46.08℃、商品名：HP62、デュポン社製、以下HP62と称す）、R32/R125/R134a（重量比20/40/40）（R407A、沸点-45.4℃、露点-38.8℃、商品名：KLEA60G2、ICI社製）などを挙げることができる。

【0013】鉛油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等との相溶性の悪い冷媒であるR-125、R-143a及びR-134aなどを単独で用いる替わりに、R-125、R-143a及びR-134aから成る冷媒組成物あるいはR-32、R-125及びR-134aから成る冷媒組成物を用い、鉛油やアルキルベンゼン等と相溶性の良いn-ペントン、イソペントンおよびシクロペントンなどの炭化水素を特定量だけ冷凍回路に封入することにより、両者は相溶し、安定で均一な液相を呈する不燃性冷媒組成物となり、圧縮機から冷媒回路に吐出された鉛油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等の冷

4

凍機油をこの圧縮機に回収でき、長期に亘り安定して効率よく運転することができる。

【0014】ロータリコンプレッサやレシプロコンプレッサなどの圧縮機の種類と鉛油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油などの冷凍機油の種類との組み合わせは特に限定されるものではない。しかし、圧縮機としてロータリコンプレッサを用いた場合は、圧縮機への油の戻りがよいなどの理由から冷凍機油としてアルキルベンゼン系油を用いることが好ましい。

10 【0015】鉛油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等の冷凍機油との相溶性の悪い塩素基を含まない冷媒に鉛油やアルキルベンゼン等の冷凍機油と相溶性の良いn-ペントンを特定量溶解させた本発明で用いる冷媒組成物は、相溶物であるため長期に保存しても濃度分布が不均一になったり、2相に分離したりせず、安定で均一な液相を呈する相溶物の不燃性冷媒組成物であり、また冷凍機油と相溶性が良いので圧縮機から冷媒回路に吐出される冷凍機油を圧縮機に容易に回収でき、かつ冷媒組成物が万が一漏洩した場合でも20 火災の危険性が少ない。

【0016】n-ペントンなどの前記炭化水素を冷凍回路に封入する方法は特に限定されない。具体的には例えば、n-ペントンなどの前記炭化水素を所定量直接冷凍回路に封入する方法、前記冷媒組成物に予め前記炭化水素を所定量相溶した組成物を冷凍回路に封入する方法、前記冷凍機油に予め前記炭化水素を所定量相溶した組成物を冷凍回路に封入する方法などを挙げができる。封入時の取り扱い易さや火災の危険性を少なくするなどの観点から、前記冷媒組成物に予め前記炭化水素を所定量相溶した組成物を冷凍回路に封入する方法や前記冷凍機油に予め前記炭化水素を所定量相溶した組成物を冷凍回路に封入する方法などは好ましく使用できる。

30 【0017】その組成はn-ペントンなどの前記炭化水素が前記冷媒組成物の総重量の3重量%～6重量%、好ましくは4重量%～6重量%にすることにより、冷却温度の適正化、前記の冷凍機油の圧縮機への戻りを良好にするとともに、発火の危険性を少なくできる。n-ペントンなどの前記炭化水素の溶解比率が3重量%未満になると、圧縮機への油戻りが悪くなる。n-ペントンなどの前記炭化水素の溶解比率が6重量%を超えると、不燃性が不十分となったり、均一な液相とならず、2相に分離したりする恐れがあるので好ましくない。

40 【0018】

【実施例】実施例により本発明を詳細に説明するが本発明の主旨を逸脱しない限り本発明は実施例に限定されるものではない。以下この発明を図に基づいて説明する。

【0019】（実施例1）図1に示した冷媒回路を有する冷凍装置〔商品名：SRL-4065G（ショーケース）、三洋電機（株）製〕を用い、R-143a、R-125及びR-134aから成る冷媒組成物（HP6

50

2) 1300gとアルキルベンゼン系油(商品名: HA B-15XS、日本石油(株)製)400ml、および前記冷媒組成物の6重量%のペンタン(P)を冷凍回路中に封入し、室温を30°Cにして試験を行った。室温30°Cで10時間連続運転した後、その室温で3日間寝込ませ、次いでその室温で3日間連続運転する際、スタート時から圧縮機1のサイトグラス16からアルキルベンゼン系油(オイルと称す)のフォーミングなどの挙動をビデオに撮影して観察するとともに、1日後、2日後および3日後、圧縮機1へのオイルの戻り量(オイル量と称す)を測定した。フォーミング時間は、気泡が殆どなくなるまでの時間を30秒ごとに区切り計測した。経過日数ごとのオイル量は、油面高さから測定した。結果を表1に示す。

【0020】(実施例2)室温を20°Cにして試験を行った以外は実施例1と同様にして試験した。結果を表1\*

\*に示す。

【0021】(実施例3)室温を10°Cにして試験を行った以外は実施例1と同様にして試験した。結果を表1に示す。

【0022】(比較例1)ペンタン(P)を用いず、室温を30°Cにして試験を行った以外は実施例1と同様にして試験した。結果を表1に示す。

【0023】(比較例2)ペンタン(P)を用いず、室温を20°Cにして試験を行った以外は実施例1と同様にして試験した。結果を表1に示す。

【0024】(比較例3)ペンタン(P)を用いず、室温を10°Cにして試験を行った以外は実施例1と同様にして試験した。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	比較例			実施例		
	1	2	3	1	2	3
冷媒	HP62			HP62+6重量%P		
室温(°C)	30	20	10	30	20	10
圧縮機表面温度(天面)(°C)	66.5	45	30.4	63.2	47.7	29.1
圧縮機表面温度(底面)(°C)	65.9	44.8	30.1	63.2	47.6	29.3
圧縮機ディスクーリング温度(°C)	70.5	47.8	33.2	66.8	50.9	31.7
コンデンサ入口温度(°C)	59.5	39.2	25.5	56.4	42.3	25.5
コンデンサ出口温度(°C)	42.7	29.9	20.2	40.5	31.4	21.3
エバボレータ入口温度(°C)	-34.4	-37.6	-37.2	-33.4	-34.7	-34.8
エバボレータ出口温度(°C)	-33.4	-34.5	-34.8	-32.4	-33.1	-32.7
圧縮機入口温度(°C)	19.8	9.2	0.3	16.3	9.2	-0.3
庫内温度(吐出AIR)(°C)	-28.3	-28.8	-27.9	-27.8	-27.6	-25.5
庫内温度(吸込AIR)(°C)	-23.2	-24	-23	-22.9	-22.9	-20.8
圧縮機高圧(kg/cm²)	18.17	12.67	10.52	17.57	13.95	10.47
圧縮機低圧(kg/cm²)	0.43	0.26	0.12	0.47	0.34	0.22
フォーミング時間(sec)	180	270	300	180	300	420
1日後のオイル量(cc)	330	260	250	380	380	380
2日後のオイル量(cc)	320	290	250	380	390	390
3日後のオイル量(cc)	320	270	240	370	380	390

【0026】表1から、オイル量はペンタンを用いた場合(実施例1~3)は室温、運転日数によらずほぼ一定の量(約380ml)になり、オイルが圧縮機1によく戻ることが判る。それに対してペンタンを用いなかった場合(比較例1~3)は室温の低下に従ってオイル量が減少し、運転日数によらず、オイルの一部が圧縮機1に

※戻らないことが判る。フォーミング時間はペンタンの有無にかかわらず室温が下ると増加する傾向がある。

【0027】運転日数とオイル量の関係を図2に示す。ペンタンを6重量%添加した場合には、オイル量は運転日数1日後にはすでに安定している。

【0028】室温とオイル量(3日後)の関係を図3に

示す。HP 62 単独の場合は30°Cで330cc、10°Cで250ccとオイル量は徐々に低下している。ペンタンを添加した場合は室温を下げるが、オイル量は380~390cc一定の状態にあり、封入したオイル(400cc)の殆どが冷凍サイクルから戻り、圧縮機内に存在している。

【0029】室温とフォーミング時間の関係を図4に示す。フォーミング時間は室温の低下に伴い増加している。

【0030】フォーミング時間とオイル量の関係を図5に示す。ペンタン添加なしの場合、フォーミング時間が長くなるに連れてオイル量が少くなり、オイル戻りが悪くなることが判る。ペンタンを添加した場合には、フォーミング時間に関係なくオイル量は安定し、オイル戻りはフォーミングの影響を受けず良好である。

【0031】

【発明の効果】以上のように本発明の冷凍装置は、R-125、R-143a及びR-134aから成る冷媒組成物あるいはR-32、R-125及びR-134aから成る冷媒組成物を用い、鉱物油やアルキルベンゼン、エステル系潤滑油、エーテル系潤滑油等の冷凍機油と相溶性の良いn-ペンタン、イソペンタンおよびシクロペンタンなどの炭化水素を特定量だけ冷凍回路に封入することにより、両者は相溶し、安定で均一な液相を呈する不燃性冷媒組成物となり、圧縮機から冷媒回路に吐出された前記冷凍機油を圧縮機に回収でき、長期に亘り安定して効率よく運転することができる。前記の不燃性冷媒

組成物はオゾン層を破壊する危険性が少なく、冷却性能がよく、可燃性のペンタンなどの炭化水素の発火の危険性が少なくかつ、潤滑性能が良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の冷凍装置の冷媒回路の例を示す図である。

【図2】 運転日数とオイル量の関係を示すグラフである。

【図3】 室温とオイル量の関係を示すグラフである。

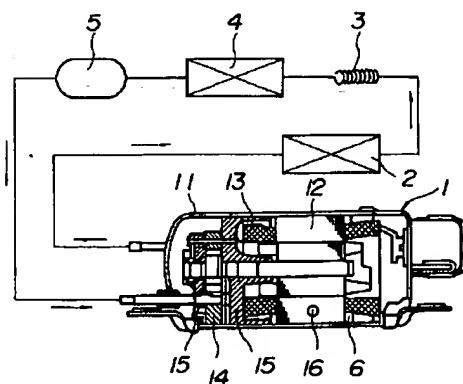
【図4】 室温とフォーミング時間の関係を示すグラフである。

【図5】 フォーミング時間とオイル量の関係を示すグラフである。

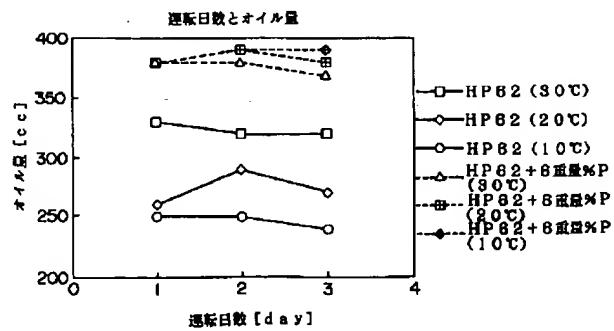
【符号の説明】

- 1 圧縮機
- 2 凝縮器
- 3 キャピラリーチューブ
- 4 蒸発器
- 5 ヘッダー
- 6 潤滑油
- 11 密閉容器
- 12 電動機
- 13 絶縁被膜電線
- 14 シリンダー
- 15 軸受
- 16 サイトグラス

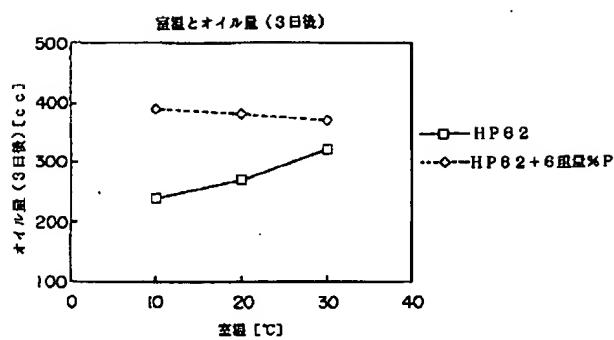
【図1】



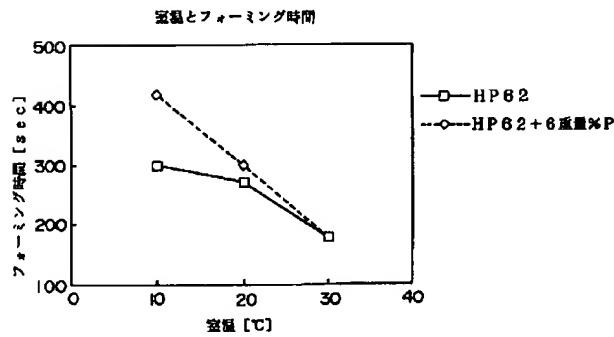
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

